

Ref/JP03/10430

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16.09.03

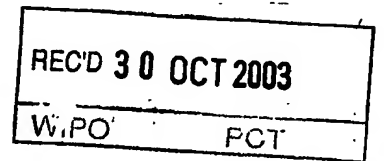
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月19日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特願 2 0 0 2 - 2 3 7 8 2 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 3 7 8 2 8 ]

出 願 人 福井 眞彌  
Applicant(s):

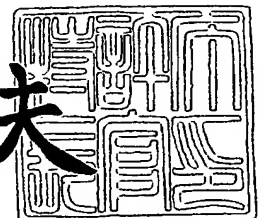


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P20020158

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県赤穂市元禄橋町 1 - 3 - 6

【氏名】 櫛田 孝司

【特許出願人】

【識別番号】 501120937

【氏名又は名称】 福井 眞彌

【代理人】

【識別番号】 100071168

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 久義

【選任した代理人】

【識別番号】 100099885

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 健市

【選任した代理人】

【識別番号】 100099874

【弁理士】

【氏名又は名称】 黒瀬 靖久

【選任した代理人】

【識別番号】 100114764

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 正樹

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001694

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 暗号情報内有材料およびその識別方法並びに識別システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微粒子状の情報提示物質が付与された暗号情報内有材料であって、

前記情報提示物質は、特定の波長領域の電磁波の照射に対して、その作製履歴に応じて異なる蛍光を放射する一種若しくは二種以上の元素、あるいは二種以上の元素の化合物、またはそれらの元素もしくは化合物を含む物質からなり、

前記情報提示物質が特定の暗号情報に対応する作製履歴によって作製されることにより、当該情報提示物質に特定の暗号情報が関連付けられていることを特徴とする暗号情報内有材料。

【請求項 2】 前記情報提示物質は、特定の波長領域の電磁波の照射に対して、その作製履歴に応じて線スペクトルを放射するものである請求項 1 に記載の暗号情報内有材料。

【請求項 3】 前記情報提示物質は、不完全 3 d 殻を有する遷移元素、または／および不完全 4 f 殻を有する遷移元素を含むものである請求項 1 または請求項 2 に記載の暗号情報内有材料。

【請求項 4】 前記情報提示物質は、その粒径が 1 から 1000 nm となされている請求項 1 ないし請求項 3 に記載の暗号情報内有材料。

【請求項 5】 前記情報提示物質は、外側を前記情報提示物質以外の物質により被覆されている請求項 1 ないし請求項 4 に記載の暗号情報内有材料。

【請求項 6】 前記暗号情報内有材料の識別方法であって、  
暗号情報内有材料に対して所定の波長領域の電磁波を照射し、その電磁波の照射に伴って前記情報提示物質から放射される蛍光を検出し、

その情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて、該蛍光を放射する情報提示物質の作製履歴に対応する暗号情報を特定し、

その特定した暗号情報に基づいて暗号情報内有材料を識別することを特徴とする暗号情報内有材料の識別方法。

【請求項 7】 前記暗号情報内有材料を識別する識別システムであって、

暗号情報内有材料に対して所定の波長領域の電磁波を照射し、その電磁波の照射に伴って前記情報提示物質から放射される蛍光を検出する検出手段と、

該検出手段による情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて、該蛍光を放射する情報提示物質の作製履歴に対応する暗号情報を特定する特定手段と、

該特定手段により特定された暗号情報に基づいて暗号情報内有材料を識別する識別手段と、

を備えてなることを特徴とする暗号情報内有材料の識別システム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、各種プラスチック、塗料、インク、繊維、紙、あるいは金属等の材料に微粒子状の情報提示物質が付与されることにより特定の暗号情報が内有せしめられた暗号情報内有材料およびその識別方法並びに識別システムに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、キャッシュカードやクレジットカード等の各種カードや、パスポート、保険証書、車両運転免許証等の各種証明書や、ブランド品などでは、磁性を帯びた標識、電磁波を吸収・反射する標識、あるいは可視光により蛍光を発する標識を付し、当該標識が付されていない偽造品あるいは異なる標識が付されている偽造品から真正品を選別することが行われている。

##### 【0003】

また、工業製品や食料加工品などについても、生産段階等において上述のような標識やラベルを付し、その生産地や流通ルートを特定することが行われている。

##### 【0004】

あるいはまた、工業製品等の廃棄物についても、生産段階等において上述のような標識を付したりあるいは刻印し、その特定や分別が行われている。

##### 【0005】

ところが、これらの標識は不正な第三者によって破壊されたり、剥離されたり

、あるいは同一の標識を付されることが容易に行われるなどの難点があった。

#### 【0006】

そこで、これらの難点を解消するために、一種若しくは二種以上の元素またはそれらの化合物からなり、かつその種類および含有量に対応して所定の暗号情報が関連付けられた物質（以下、暗号情報提示物質という）が付与された材料が知られている。これによれば、材料に所定の波長領域の電磁波を照射し、その電磁波の照射に伴って前記情報提示物質から放射される蛍光を検出する。そして、その情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて情報提示物質の種類および含有量を特定し、その特定した情報提示物質の種類および含有量から暗号情報を特定することができる。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような材料であっても、不正な第三者によって情報提示物の蛍光が検出されることにより情報提示物質の種類や含有量が測定されて、情報提示物質の蛍光が再現されるおそれがあり、材料の暗号情報についての高い秘匿性を確保することができないという問題があった。即ち、不正な第三者は、真正材料から情報提示物質の蛍光を検出しさえすれば、真正材料に設けられている情報提示物質の種類および含有量を容易に把握し得るので、それと同種類および同量の情報提示物質を材料に添加することによって、同じ蛍光を放射する材料を偽造するという問題があった。また、不正な第三者は、所定の種類および含有量の情報提示物質を材料にさらに添加することによって、異なる蛍光を放射する材料に改竄する可能性があるという問題があった。

#### 【0008】

この発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであって、第三者により情報提示物質の蛍光が再現されることがなく、材料の暗号情報について高い秘匿性を確保することができ、ひいては材料の偽造や改竄を防止することが可能な暗号情報内有材料およびその識別方法並びに識別システムの提供を目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明は、情報提示物質を微粒子状にした場合、情報提示物質はその作製履歴に応じて異なる蛍光を放射するというに着目し、特定の暗号情報に関連付けられた作製履歴により情報提示物質を作製することにより情報提示物質に特定の暗号情報に関連付け、さらに当該情報提示物質を材料に付与することにより材料に対して暗号情報を内有せしめたものである。

#### 【0010】

即ち、この発明は、上述の目的を達成するために、微粒子状の情報提示物質が付与された暗号情報内有材料であって、前記情報提示物質は、特定の波長領域の電磁波の照射に対して、その作製履歴に応じて異なる蛍光を放射する一種若しくは二種以上の元素、あるいは二種以上の元素の化合物、またはそれらの元素もしくは化合物を含む物質からなり、前記情報提示物質が特定の暗号情報に対応する作製履歴によって作製されることにより、当該情報提示物質に特定の暗号情報が関連付けられていることを特徴とする。

#### 【0011】

なお、本明細書において、「材料」の語は、製品を製造するための素材としての材料のほか、当該材料によって製造された製品を含む意味で用いられる。また、「暗号情報」の語は、当事者のみに約束された複雑に組み合わせられた記号だけでなく、単なる文字、数字、記号、あるいはそれらの組合せも含む意味で用いられる。さらに「作製履歴」の語は、情報提示物質の作製方法のほか、情報提示物質の焼成温度や焼成時間等の作製条件も含む意味で用いられる。

#### 【0012】

これによれば、不正な第三者により仮に情報提示物質の蛍光が検出されたとしても、作製履歴は無限に近い変化が可能であることから、その検出された情報提示物質の蛍光から情報提示物質の作製履歴を把握するのは不可能であるので、不正な第三者により情報提示物質が同一の作製履歴で作製されることがなく、情報提示物質の蛍光を再現されることがなくなり、材料の暗号情報について高い秘匿性を確保することができる。

#### 【0013】

また、前記情報提示物質は、特定の波長領域の電磁波の照射に対して、その作

製履歴に応じて線スペクトルを放射するものであるのが好ましい。

【0014】

これによれば、線スペクトルは波長幅が非常に狭く、かつ蛍光強度が非常に高いため、情報提示物質の蛍光を精度良く検出することができる。

【0015】

また、前記情報提示物質は、不完全3d殻を有する遷移元素、または／および不完全4f殻を有する遷移元素を含むものであるのが好ましい。

【0016】

これによれば、情報提示物質は上述の線スペクトルを確実に放射するので、情報提示物質の蛍光を精度良く検出することができる。

【0017】

また、前記情報提示物質は、その粒径が1から1000nmとなされているのが好ましい。

【0018】

これによれば、情報提示物質はその作製履歴に応じて異なる蛍光を確実に放射するので、材料に内有される暗号情報を簡単かつ確実に特定することができる。

【0019】

また、前記情報提示物質は、外側を前記情報提示物質以外の物質により被覆されているのが好ましい。

【0020】

これによれば、情報提示物質の粒径や構造を固定化させることができ、かつ発光効率を向上させることができるとともに、情報提示物質が特定の溶媒に解けやすくなり、周囲の物質に対してより馴染むことができる。

【0021】

また、この発明は、前記暗号情報内有材料の識別方法であって、暗号情報内有材料に対して所定の波長領域の電磁波を照射し、その電磁波の照射に伴って前記情報提示物質から放射される蛍光を検出し、その情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて、該蛍光を放射する情報提示物質の作製履歴に対応する暗号情報を特定し、その特定した暗号情報に基づいて暗号情報内有材料を識別することを特徴



とする。

#### 【0022】

これによれば、暗号情報内有材料に内有された暗号情報を容易に特定することができ、暗号情報内有材料を簡単かつ確実に識別することが可能となる。

#### 【0023】

また、この発明は、前記暗号情報内有材料を識別する識別システムであって、暗号情報内有材料に対して所定の波長領域の電磁波を照射し、その電磁波の照射に伴って前記情報提示物質から放射される蛍光を検出する検出手段と、該検出手段による情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて、該蛍光を放射する情報提示物質の作製履歴に対応する暗号情報を特定する特定手段と、該特定手段により特定された暗号情報に基づいて暗号情報内有材料を識別する識別手段と、を備えてなることを特徴とする。

#### 【0024】

これによれば、暗号情報内有材料に内有された暗号情報を容易に特定することができ、暗号情報内有材料を簡単かつ確実に識別することが可能となる。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

次にこの発明の実施形態について説明する。

##### 〔暗号情報内有材料〕

この暗号情報内有材料（A）は、微粒子状の情報提示物質が付与された暗号情報内有材料である。この情報提示物質は、特定の波長領域の電磁波の照射に対して、その作製履歴に応じて異なる蛍光を放射する一種若しくは二種以上の元素、あるいは二種以上の元素の化合物、またはそれらの元素もしくは化合物を含む物質からなる。そして、前記情報提示物質が特定の暗号情報に対応する作製履歴によって作製されることにより、当該情報提示物質に特定の暗号情報が関連付けられている。

#### 【0026】

以下、この暗号材料内有材料（A）について具体的に説明する。

#### 【0027】

前記材料(A)は、各種プラスチック材料のほか、塗料、インク、紙、繊維、あるいは金属などからなる。この材料(A)は各種製品に用いられ得る。例えば、材料(A)は、家電製品、服飾品、装身具、靴、靴、アクセサリ、時計、指輪、衣服、文房具、食器、インテリア製品、絵画、および掛け軸など、市場において流通するすべての製品に用いられ得る。また、材料(A)は、市場において流通し得るならば天然物に用いられてもよく、食肉、野菜、山菜、魚介類、飲料水、食料加工品、医薬品に用いられ得る。さらに、材料(A)は、社会一般において公信力または一定の信頼関係の下に流通若しくは受け渡しされている証書、証券、証明書、紙幣、硬貨、パスポート、運転免許証、健康保険証、小切手、あるいは株券などにも用いられ得る。さらにまた、材料(A)は、上述の製品等を使用される包装材料(内箱、外箱、説明書、包装紙、包装袋、段ボール、発泡スチロール、プラスチック容器等)や、製品等を使用されるラベルやタグにも用いられ得る。

#### 【0028】

前記情報提示物質は、所定のX線等の電磁波が照射されると、その電磁波の照射に伴って所定の蛍光を放射する。これは、外部からX線等の電磁波が照射されると、情報提示物質のイオンが基底準位からエネルギーの高い準位に励起され、その後エネルギーの低い準位に遷移し、そのときに所定の蛍光を放射するからである。

#### 【0029】

前記情報提示物質は、その種類および含有量の違いにより放射する蛍光が異なることが知られているが、この発明では情報提示物質の作製履歴の違いによっても放射する蛍光が異なることに着目したものである。即ち、この情報提示物質は、同じ種類や含有量であっても、その作製履歴(作製方法または作製条件)が異なれば、異なる蛍光を放射し、同一の蛍光を放射することはなく、無数の蛍光スペクトルを作成することができる。

#### 【0030】

例えば、図1は、3価ユーロピウムイオン( $\text{Eu}^{3+}$ )を含む酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )の情報提示物質について、(ア)焼成温度750℃で作製した場合、

(イ) 焼成温度 500℃で作製した場合の蛍光のスペクトル分析図を示す。図1から、焼成温度が異なると、612nmと628nmの蛍光線の波長が僅かに変化し、特に628nmの蛍光線では蛍光強度も変化しており、焼成温度が異なれば放射する蛍光も異なることが確認できる。

#### 【0031】

また、図2は、同じくユーロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を含む酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) の情報提示物質について、(ア) 気体凝固法で作製した場合、(イ) ゼル・ゲル法で作製した場合の蛍光のスペクトル分析図を示す。図2から、作製方法が異なると、612nmと628nmの蛍光線の波長と蛍光強度のいずれもが大きく変化しており、作製方法が異なれば放射する蛍光も異なることが確認できる。

#### 【0032】

また、図3は、2mol%のユーロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を含む酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) の情報提示物質について、その蛍光スペクトルのうちの628nmと612nmの蛍光線のピークの強度比を、情報提示物質 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ) の焼成温度 (焼成時間一定) ごとにプロットしたものである。図3から、この情報提示物質 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ) は、焼成温度 (作製条件) が連続的に変化すれば、放射する蛍光も連続的に変化することが確認できる。なお、図3では、焼成時間を一定にしたが、焼成時間を変えても、情報提示物質 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ) から放射される蛍光が異なるものである。

#### 【0033】

また、図4は、前記628nmと612nmの蛍光線の積分強度比を情報提示物質 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ) の粒径ごとにプロットしたものである。図4から、この情報提示物質 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ) は、粒径が連続的に変化すると蛍光線の積分強度比も連続的に変化し、しかも粒径が小さくなるに従って蛍光線の積分強度比が大きくなることが確認できる。なお、粒径が連続的に変化すると蛍光強度の減衰時定数も連続的に変化することが認められた。

#### 【0034】

従って、複数の材料 (A) に対してそれぞれ作製履歴が異なる情報提示物質を

付与すれば、各材料（A）は付与された情報提示物質から互いに異なる蛍光を放射するので、各材料（A）に対してそれぞれ異なる暗号情報を内蔵させることができる。

#### 【0035】

一般に、情報提示物質の種類および含有量のみに対応して暗号情報が関連付けられた情報提示物質を材料（A）に付与した場合、不正な第三者によって情報提示物質の蛍光が検出されると、それと同時に情報提示物質の種類や含有量が容易に特定されてしまう。このため、不正な第三者は、同種および同量の情報提示物質を材料（A）に付与することにより、真正材料と同じ蛍光を放射する材料（A）を偽造したり、あるいはさらに異なる種類および含有量の情報提示物質を付与することにより、真正材料と異なる蛍光を放射する材料（A）に改竄するという問題がある。

#### 【0036】

しかし、上述のように情報提示物質の作製履歴に対応して暗号情報が関連付けられた情報提示物質を材料（A）に付与した場合、不正な第三者により仮に情報提示物質の蛍光が検出されたとしても、作製履歴は無限に近い変化が可能であることから、その検出された情報提示物質の蛍光から情報提示物質の作製履歴を把握するのは不可能であるので、不正な第三者により情報提示物質が同一の作製履歴で作製されることがなく、情報提示物質の蛍光を再現されることがなくなり、材料（A）の暗号情報について高い秘匿性を確保することができる。このため、不正な第三者は、真正材料から解析した情報提示物質の蛍光に基づいて、同じ蛍光を放射する材料を偽造したり、異なる蛍光を放射する材料に改竄することができないので、材料の偽造あるいは改竄を防止することが可能となる。

#### 【0037】

前記情報提示物質に係る元素は、X線領域の蛍光を利用する場合は、汎用の各種材料に対して一般に含有されることのない一種若しくは二種以上の元素が好ましい。

#### 【0038】

このように汎用の各種材料に対して一般に含有されることのない元素としては

、原子番号31から原子番号88までの元素、好ましくはランタノイド系元素、さらに好ましくはネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ホルミウム (Ho) を一種または二種以上の組合せにおいて用いるのがよい。これらの元素は、各種プラスチック、塗料、インク、紙、繊維、あるいは金属中にほとんど含有されることがなく、またスペクトル分析による測定が容易であり、さらに経済的かつ衛生的で、酸化物等としての入手も容易である点で好ましい。

#### 【0039】

また、前記情報提示物質に係る元素は、赤外光から紫外光までの蛍光を利用する場合は、波長幅の狭い蛍光（線スペクトル）を放射する、一種若しくは二種以上の元素が好ましい。

#### 【0040】

このような波長幅の狭い線スペクトルの蛍光を呈する元素あるいは化合物としては、不完全3d殻を有する遷移元素、または／および不完全4f殻を有する遷移元素が添加された結晶や、不完全3d殻を有する遷移元素、または／および不完全4f殻を有する遷移元素が添加されたガラスや、不完全3d殻を有する遷移元素、または／および不完全4f殻を有する遷移元素を中心とした錯体などが挙げられる。これら情報提示物質は、所定の波長領域の電磁波、好ましくは赤外光から紫外光までの波長領域の電磁波、さらに好ましくは可視光から近赤外光までの波長領域の電磁波が照射されると、その電磁波の照射に伴って波長幅が非常に狭く、かつ蛍光強度が非常に高い蛍光（線スペクトル）を放射するため、情報提示物質の蛍光を精度良く検出することができる。

#### 【0041】

また、前記情報提示物質は、上述のユーロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) を含む酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) のように、所定の母体材料に対して遷移元素を設けたものとしてもよい。この母体材料は、酸化物、硫化物、窒化物、水酸化物、ハロゲン化物などの無機結晶が好ましいが、これに限られず、有機物、有機・無機ハイブリッド化合物、混晶、さらにはアモルファス物質、ガラスなども含まれる。例えば、遷移元素がキレート化合物のように化学結合の形で含まれているもの、結

晶格子を構成する他の原子またはイオンを置換したもの、結晶格子の中に割り込んで含まれるもの、あるいはガラスの中の隙間に含まれるものなどが挙げられる。

#### 【0042】

特に無機酸化物を母体材料として情報提示物質を作製すると、非常に安定になり、例えば1000℃の高温にされても破壊されず、材料(A)に残存する。従って、材料(A)が焼却処分されたり、さらには焼却後に不法投棄されても、情報提示物質の蛍光を検出することができる。また、材料(A)が水性溶媒や有機溶媒の溶液あるいは濁色液などの液体からなる場合であっても、情報提示物質は化学変化を受けることがなく、情報提示物質の蛍光を検出することができる。従って、市場で流通する製品以外のもの、例えば、工場から排出される廃液等にも情報提示物質を付与することができる

前記情報提示物質は、平均粒径が1nm~1000nm、好ましくは1~750nm、より好ましくは1~500nm、最も好ましくは1nm~100nmの微粒子がよく、その粒子は、二量体あるいは三量体などの多量体を形成してもよい。このように情報提示物質の粒径を小さくすることによって、作製履歴の違いによる情報提示物質の蛍光の変化が生じやすくなり、情報提示物質の蛍光をより精度良く検出することができる。このような微粒子を作るには、化学反応法、ゾル・ゲル法、コロイド法、気体凝固法、気体反応法、ガス中蒸発法、スパッタリング法、ガラス結晶化法、沈殿法、スプレー法など様々な方法を利用することができる。

#### 【0043】

前記情報提示物質は、その表面が重水素、有機物などの表面修飾剤で修飾されたものや、母体材料以外の物質で周囲を被覆されたものであってもよい。これによれば、粒径や構造を固定化させることができ、かつ発光効率を向上させることができるとともに、特定の溶媒に解けやすくなり、周囲の物質とよりなじむことができる。

#### 【0044】

前記情報提示物質は、材料(A)の表面あるいは内部またはそれらの一部に付

与される。例えば、前記情報提示物質は、噴射、吹き付け、塗布、吸着、注入、充填、貼付、浸透、混合、添加、あるいは化学結合（重合、架橋、イオン結合等）などにより材料（A）に付与される。

#### 【0045】

具体的には、例えば、材料（A）がプラスチックの場合、ドラムタンブラー等によりドライブレンドした後に直接成形する方法や、エクストルーダーによりコンパウンド加工する方法や、インターナルミキサーあるいは加熱ロールによるコンパウンドあるいは成形を実施する方法などが利用される。また、マスターバッチ化した上での使用を実施してもよい。

#### 【0046】

また、材料（A）に情報提示物質の含有させる際、均一な分布と分散を確保するために、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、あるいは脂肪酸エステルを滑剤として使用してもよい。

#### 【0047】

前記情報提示物質は、材料（A）の外観や物性への影響を抑えるために、前記材料（A）の固有の性質に影響を与えない微量の範囲で含有されるのが好ましい。前記材料（A）の固有の性質に影響を与えない微量の範囲としては、材料（A）の種類などにより様々に変動し得るが、好ましくは材料（A）に対して0.1 ppmから1000 ppmまでの範囲（0.1 ppmおよび1000 ppmを含む）、さらに好ましくは0.5 ppmから200 ppm（0.5 ppmおよび1000 ppmを含む）までの範囲がよい。

#### 【0048】

このように0.1 ppm以上とするのは、主として一般に現在の使用に供されている検出の精度との関係のためであり、1000 ppm以下とするのは、多くの材料（A）の外観や物性に影響を与えないためである。また、その範囲の中でも0.5 ppmから200 ppmとするのは、測定の信頼性を十分に確保しつつ、また経済的負担も低く抑え、さらに材料（A）の固有の性質に与える影響も極めて低いものとなし得るためである。

#### 【0049】

また、前記材料 (A) は、複数の情報提示物質が付与されるものとしてもよい。これによれば、材料 (A) は暗号情報として複数桁の数値データを内蔵することとなり、複数の材料 (A) についてナンバリングを行うことができる。例えば、互いに種類または作製履歴が異なるとともに、独立して 10 段階の蛍光強度を示す 6 つの情報提示物質を材料 (A) に付与した場合、材料 (A) は  $10^6$  種の蛍光スペクトルを示すことになる。そして、各情報提示物質が数値データの所定の桁に対応し、各情報提示物質の蛍光強度が桁の数値に対応するものとするれば、材料 (A) に対して 10 進法 6 桁 (000001~999999) の数値データを内蔵させることができる。

#### 【0050】

前記暗号情報は、上述のように情報提示物質に関連付けられており、作製方法や作製条件等の作製履歴に対応する。例えば、暗号情報が材料種類 (A、B) で、作製履歴が情報提示物質 ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) の焼成温度 (750℃、500℃) で互いに対応する場合、図 1 (ア) に示すような情報提示物質の蛍光が検出されれば、所定の解析者は情報提示物質が焼成温度 (750℃) で作製されたと解析でき、それに対応する暗号情報の材料種類 (A) を特定することができる。一方、図 1 (イ) に示すような情報提示物質の蛍光が検出されれば、所定の解析者は情報提示物質が焼成温度 (500℃) で作製されたと解析でき、それに対応する暗号情報の材料種類 (B) を特定することができる。なお、不正な第三者は、図 1 (ア) (イ) に示す蛍光から情報提示物質の種類や含有量のある程度予測することはできるが、情報提示物質の作製履歴まで予測することはできず、同じ蛍光を放射する情報提示物質を作製することは不可能である。

#### 【0051】

また、暗号情報が材料種類 (A、B、C、D、E、F) で、作製履歴が情報提示物質 ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) の焼成温度 (300℃、400℃、500℃、600℃、800℃、900℃) で互いに対応する場合、612nm と 628nm の蛍光 (線スペクトル) のピーク強度比 (a、b、c、d、e) が検出されれば、図 3 に示すように情報提示物質がいずれの焼成温度 (300℃、400℃、500℃、600℃、800℃、900℃) で作製されたかが判明し、それに対応する暗号情報の材料種類 (A、B、C、D、E、



F) を特定することができる。なお、この場合も、不正な第三者は蛍光のピーク強度比から情報提示物質の種類や含有量のある程度予測することはできるが、情報提示物質の作製履歴まで予測することはできず、同じ蛍光を放射する情報提示物質を作製することは不可能である。

#### 【0052】

前記情報提示物質の作製履歴は、焼成温度に限定されるものではなく、焼成時間などその他の作製条件、または作製方法であってもよい。

#### 【0053】

前記暗号情報は、特に限定されるものではなく、材料(A)に応じて決定される。例えば、材料(A)がクレジットカードやキャッシュカードの場合は、暗号情報としてユーザに関する情報や識別番号などの情報が挙げられる。また、材料(A)が、小切手、有価証券、あるいは紙幣の場合は、暗号情報として識別番号や識別記号などのように真偽判別のための情報が挙げられる。さらに、材料(A)がブランド品の場合は、暗号情報としてブランド品の識別番号、製造メーカ、作製履歴、あるいは材料等に関する情報が挙げられる。さらにまた、材料(A)が工業製品の場合は、暗号情報として工業製品材料や当該工業製品の識別番号、製造メーカ、製造履歴、あるいは材料等に関する情報が挙げられる。あるいはまた、材料(A)が食品ラベルの場合は、暗号情報として食品の生産地や生産時期などの情報が挙げられる。

#### 【0054】

このように、前記情報提示物質が付与された材料(A)は、化学的に安定であり、かつ情報提示物質が微粒子であるため、これを破壊あるいは剥離することは事実上不可能である。また、情報提示物質が極めて微量な上に、特にその粒径が1から1000nmなどと小さいので、物理的分析あるいは化学的分析により情報提示物質を同定することは困難である。さらに、作製方法や作製条件などの作製履歴ごとに情報提示物質の蛍光が異なることから、仮に不正な第三者によって情報提示物質の蛍光が検出されても、その情報提示物質の蛍光のみから作製履歴を特定することができないので、同一の蛍光を再現することができず、材料(A)を偽造または改竄することは困難となる。しかして、このような情報提示物質は

多くの種類を作製することができ、しかもほとんど全ての材料に付与することができるので、多くの分野において様々な種類の製品に対して暗号情報を秘匿性を確保した状態で内蔵させることが可能となる。

#### 〔識別システム〕

次に前記材料（Ａ）を識別する識別システムについて図５～図７を用いて説明する。

#### 【００５５】

この識別システムは、図５に示すように、前記材料（Ａ）に付与された情報提示物質の蛍光を検出する検出装置（１）と、前記検出装置（１）による検出結果に基づいて前記材料（Ａ）を識別するコンピュータ（２）と、該コンピュータ（２）による識別結果に基づいて所定の動作を行う応動装置（３）とを備えてなる。なお、前記コンピュータ（２）と、検出装置（１）または応動装置（３）とは、インターネット等のネットワークを介して情報の送受を行うものとしてもよい。

#### 【００５６】

前記検出装置（１）は、材料（Ａ）に対して所定の波長領域の電磁波を照射し、その照射に伴って情報提示物質から放射される蛍光を検出するものである。この情報提示物質の検出結果（情報提示物質の蛍光データ）は、例えば図１や図２に示すように、横軸を情報提示物質等の波長、縦軸を情報提示物質等の蛍光強度としたスペクトル分析図などにより表される。この情報提示物質の蛍光の検出結果は、前記コンピュータ（３）に送信される。なお、この検出装置（１）は、半導体レーザとＣＣＤによる分光系と時間分解分光や変調分解分光などの技術が適用されたものが好ましい。

#### 【００５７】

この検出装置（１）は、図６に示すように、殺菌灯や半導体レーザ等の励起光源（１１）と、励起光を断続させるため、あるいは励起光強度を変調するためのチョッパー（１２）と、光を平行光線にするため、または光を集光するためのレンズ（１３）と、所定の波長の光のみを通過させる干渉フィルター（１４）と、その干渉フィルター（１４）の角度を振動させ、通過しやすい光の波長を変調す

るための piezo 素子 (15) と、光の強度に応じた電流または電圧を発生する光検出器 (16) と、チョッパー (12) に対して特定の位相または特定の時間の成分を取り出す回路 (17) とを備えてなる。なお、検出装置 (1) は、材料 (A) の情報提示物質の蛍光を検出するものであればよく、上述の構成に限定されるものではない。

#### 【0058】

前記検出装置 (1) による情報提示物質の蛍光の検出方法については、電磁波 (励起光) を断続させ、励起が切れた直後に蛍光を測定する方法や、励起光強度を周期的に変化させ、それに対して適当な位相で蛍光を測定する方法などによれば、遷移元素イオン等の情報提示物質の蛍光を精度良く検出することができる。また、情報提示物質が波長幅が狭い蛍光 (線スペクトル) を放射するものである場合、励起光の波長や蛍光の検出波長を変調して蛍光強度の変化分を記録するといった方法を使うことにより S/N 比の高いスペクトルを得ることができる。

#### 【0059】

前記コンピュータ (2) は、図 7 に示すように、前記検出装置 (1) から送信されてきた情報提示物質の蛍光の検出結果を受信する受信部 (21) と、情報提示物質と暗号情報とが互いに対応するように設定された参照テーブルを記憶する参照テーブル記憶部 (22) と、所定の情報を応動装置 (3) に送信する送信部 (23) と、各部を統括的に制御する制御部 (24) とを備えてなる。

#### 【0060】

前記制御部 (24) は、中央演算処理装置 (CPU) 等からなり、データの転送、種々の演算、データの一時的格納等を行う。この実施形態では、制御部 (24) は、前記受信部 (21) により受信された情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて、前記参照テーブル記憶部 (22) に記憶されている参照テーブルを参照することにより暗号情報を特定し、さらにその特定した暗号情報に基づいて前記材料 (A) を識別する機能を有する。

#### 【0061】

前記応動装置 (3) は、前記コンピュータ (2) による識別結果に基づいて所定の動作を行うものである。例えば、材料 (A) がキャッシュカード、クレジッ

トカード、小切手、有価証券、紙幣、ブランド商品、あるいは食品ラベル等の場合は、応動装置（３）として真偽情報等を出力するモニタやスピーカを備えた装置が挙げられる。また、材料（Ａ）が工業製品材料の場合は、応動装置（３）として工業製品材料を分別する分別装置等が挙げられる。また、材料（Ａ）が入室管理用ＩＤカードの場合は、応動装置（３）としてドア開閉装置等が挙げられる。また、材料（Ａ）が電子マネーやプリペイドカードの場合は、応動装置（３）として電子式キャッシュレジスタ等が挙げられる。また、材料（Ａ）が病院用ＩＤカードの場合は、応動装置（３）としてカルテ情報や薬情報を出力するモニタやプリンタ等が挙げられる。また、材料（Ａ）が住民管理用ＩＤカードの場合は、応動装置（３）として住民票や印鑑証明等を出力するモニタやプリンタ等が挙げられる。

#### 【００６２】

なお、検出装置（１）、コンピュータ（２）、および応動装置（３）を別々に構成するものとしたが、これら装置の少なくとも２つが一体に構成されたものとしてもよい。

#### 〔識別システムの動作〕

次に上記識別システムの動作について図８に示すフローチャートを用いて説明する。なお、以下の説明および図面において「ステップ」を「Ｓ」と略記する。

#### 【００６３】

まず、前記検出装置（１）は、所定箇所に配置された材料（Ａ）に対して所定の波長領域の電磁波を照射し、その照射に伴って情報提示物質から放射される蛍光を検出する（Ｓ１）。

#### 【００６４】

そして、前記検出装置（１）は、その情報提示物質の蛍光の検出結果を前記コンピュータ（２）に送信する（Ｓ２）。

#### 【００６５】

前記コンピュータ（２）は、前記検出装置（１）から送信されてきた情報提示物質の蛍光の検出結果を受信部（２１）により受信する（Ｓ３）。

#### 【００６６】

そして、前記コンピュータ(2)は、制御部(24)により、前記受信部(21)により受信された情報提示物質の蛍光の検出結果に基づいて、前記参照テーブル記憶部(32)に記憶されている参照テーブルを参照することにより暗号情報を特定する(S4)。

#### 【0067】

前記コンピュータ(2)は、制御部(24)により、その特定した暗号情報に基づいて前記材料(A)を識別する(S5)。

#### 【0068】

前記コンピュータ(2)は、S5の処理における材料(A)の識別結果に基づいて所定の情報を前記応動装置(3)に送信する(S6)。

#### 【0069】

応動装置(3)は、前記コンピュータ(2)から送信されてきた所定の情報を受信し(S7)、その受信した所定の情報に基づいて各種画面表示や分別などの所定の動作を行う(S8)。

#### [実施例]

##### 実施例1

3価ランタノイドイオン含有 $Y_2O_3$ の情報提示物質による実施例

$Eu^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ などの3価ランタノイドイオンの1種類を含む $Y_2O_3$ をゾル・ゲル法で作製した。作製に用いた試薬は、硝酸イットリウム4水和物 $Y(NO)_3 \cdot 4H_2O$ 、酢酸ユーロピウム4水和物 $Eu(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、酢酸サマリウム4水和物 $Sm(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、酢酸テルビウム4水和物 $Tb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、酢酸エルビウム4水和物 $Er(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ 、炭酸ナトリウム $Na_2CO_3$ である。溶剤には蒸留水を用いた。

#### 【0070】

硝酸イットリウムとランタノイドの酢酸塩とを溶液中で混ぜ、さらに攪拌しながら炭酸ナトリウムを少しづつ混ぜ、約10分間攪拌した。次いで、遠心分離で不純物を除去した後、約80℃で24時間乾燥させた。その後、300～900℃、1～30分間焼成を行い、微粒子状の情報提示物質を作製した。

## 【0071】

これをX線回折により調べた結果、作製された情報提示物質の平均粒径は10 nm～100 nmであり、焼成温度が低くなるとともに、また焼成時間が短くなるとともに、情報提示物質の粒径が小さくなることが知られた。

## 【0072】

キセノンランプあるいは重水素ランプで励起して、その蛍光スペクトルおよび励起スペクトルを測定した結果、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ などのイオンが $\text{Y}_2\text{O}_3$ 中に含まれていることが確認された。

## 【0073】

また、例えば $\text{Eu}^{3+}$ を添加した試料では、ユーロピウムイオンの濃度を1 mol %から10 mol %の間で変化させると、濃度の増加とともに発光強度が増し、波長250 nm付近の電荷移動バンドのピーク波長は僅かに長波長側にシフトしたが、可視部の細いスペクトル線については変化が見られなかった。

## 【0074】

しかし、図1に示すように、作製条件によって612 nmと628 nmの蛍光線の波長は僅かに変化し、積分強度の比は大きく変わることが確認された。この面積強度の比は、焼成温度を低くし、焼成時間を短くすると、0.1から0.9の間で連続的に変化した。

## 【0075】

そこで、組成は同じだが前記面積強度の比がほぼ0.1ずつ異なる8種類の試料を作製し、緑色ポインター（半導体レーザ励起ネオジウムレーザの第2高調波を使ったもの）からの光をファイバーを通して試料に導き励起した。さらに、試料からの蛍光を別のファイバーを通して分光器に入れて蛍光スペクトルを測定したところ、十分なS/N比でそれらの試料を区別することができた。

## 【0076】

一方、ユーロピウムイオンを含むバルクの $\text{Y}_2\text{O}_3$ 結晶にQスイッチYAG:Ndレーザの出力光を集光して気化させ、それを低温にした真鍮の上で固体化させて作った微粒子では、図2に示すように、組成および平均粒径がゾル・ゲル法で作製したものと同じでも620 nm付近の蛍光スペクトルはパターンが全く異な

り、ピーク波長も異なることが確認された。

### 【0077】

以上のことから、蛍光線のパターンやピーク波長、強度比などは、情報提示物質の組成が変わらなくとも、情報提示物質の作製方法や作成条件で異なることがわかった。

### 実施例2

Eu<sup>3+</sup>含有CdSの情報提示物質を用いた実施例

3価ユーロピウムイオンを含むCdS微粒子をコロイド法で作製した。作製に用いた試薬は、酢酸カドミウム2水和物Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、酢酸ユーロピウム2水和物Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O、硫化ナトリウム9水和物Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>Oである。溶剤としては、ジメチルホルムアミドC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO、メチルアルコールCH<sub>3</sub>OHを用いた。さらにCdS微粒子の表面を覆い、微粒子の大きさを固定するために、表面修飾材としてフェニルチオトリメチルシランC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用いた。

### 【0078】

酢酸カドミウム0.255mmolと酢酸ユーロピウム0.025mmolをジメチルホルムアミド100mlに溶かしてナスフラスコに入れ、氷で0℃まで冷やした。アルゴンガスを15分間流し、液体中の酸素成分を取り除いた。硫化ナトリウム0.25molをメチルアルコール5mlに入れて攪拌装置で溶かし、上のフラスコに加えた。ナスフラスコをエバポレータで1時間半攪拌すると、酢酸カドミウムと硫化ナトリウムが反応し、CdS微粒子ができた。これにフェニルチオトリメチルシラン0.25mmol加えてCdS微粒子のサイズを小さいままに固定した。このCdS微粒子の入った液を30分間攪拌して、安定化させたあと、エバポレータ(約50℃)で溶液を蒸発させ、10mlに濃縮した。さらに遠心分離(3000rpm、30分間)で不純物を除去したあと、エバポレータ(約80℃)で溶媒を蒸発させ、2mlに濃縮した。真空乾燥で試料を乾燥させ、最後にナスフラスコの縁に付着した微粒子をかきとった。

### 【0079】

作製された情報提示物質の平均粒径は2.2nmであった。それを紫外線で励

起した場合の蛍光スペクトルは、図9に示すように、CdSの欠陥に基づく発光と思われる幅の広いバンドの上にEu<sup>3+</sup>イオンによる620nm付近の細い蛍光線が重なったものとなっている。そこで、He-Cdレーザの光(325nm)を750Hzのチョッパーを用いて強度を変調して試料に当て、励起光と90度位相のずれた蛍光成分のみを検出したところ、図10に示すように、Eu<sup>3+</sup>イオンによる細い蛍光線だけが観測された。

#### 【0080】

このことから、材料の内部あるいは外部に遷移元素イオンと無関係な強い蛍光を発するものがあっても、検出方法を工夫することにより、遷移元素に関する蛍光成分だけを取り出してそのスペクトルを精度良く測定することができることがわかった。

#### 【0081】

##### 【実施例3】

実施例1のゾル・ゲル法で3価ユーロピウムを含むY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の情報提示物質を作製し、これを1万円札にすりつけて、標識を付した。その後、アルコールを染み込ませた布で何度もお札の面を拭いたあと、緑色のポインターを用いて緑色の光をあて、光ファイバーで蛍光を分光器に導いてスペクトルを測定したところ、Eu<sup>3+</sup>イオンによる細い線スペクトルが観測され、標識が確実に行われていることが確認された。この細い線は幅広い蛍光バンドの上ののった形で観測されたが、実施例2と同様な方法で、Eu<sup>3+</sup>イオンによる細い蛍光線だけを取り出してスペクトル観測することもできた。さらに、杯に入れた酒に情報提示物質を混ぜて、Eu<sup>3+</sup>イオンによる細い蛍光線を観測し、正しく標識が行われていることも確認した。さらにまた、エチルアルコール0.1mlに情報提示物質0.1mgを混ぜたものに被服生地および紙を浸透させた。その生地および紙をアルコール液から取り出し、アルコールを揮発させた。その後、上記と同様にスペクトルを測定したところ、Eu<sup>3+</sup>イオンによる細い蛍光線が観測され、正しく標識が付されていることが確認された。

#### 【0082】

##### 【発明の効果】



請求項1に係る発明によれば、不正な第三者により仮に情報提示物質の蛍光が検出されたとしても、作製履歴は無限に近い変化が可能であることから、その検出された情報提示物質の蛍光から情報提示物質の作製履歴を把握するのは不可能であるので、不正な第三者により情報提示物質が同一の作製履歴で作製されることがなく、情報提示物質の蛍光を再現されることがなくなり、材料の暗号情報について高い秘匿性を確保することができる。このため、不正な第三者は、真正材料から解析した情報提示物質の蛍光に基づいて、同じ蛍光を放射する材料を偽造したり、異なる蛍光を放射する材料に改竄することができないので、材料の偽造あるいは改竄を防止することが可能となる。

#### 【0083】

請求項2に係る発明によれば、線スペクトルは波長幅が非常に狭く、かつ蛍光強度が非常に高いため、情報提示物質の蛍光を精度良く検出することができる。

#### 【0084】

請求項3に係る発明によれば、情報提示物質は上述の線スペクトルを確実に放射するので、情報提示物質の蛍光を精度良く検出することができる。

#### 【0085】

請求項4に係る発明によれば、情報提示物質はその作製履歴に応じて異なる蛍光を確実に放射するので、材料に内有される暗号情報を簡単かつ確実に特定することができる。

#### 【0086】

請求項5に係る発明によれば、情報提示物質の粒径や構造を固定化させることができ、かつ発光効率を向上させることができるとともに、情報提示物質が特定の溶媒に解けやすくなり、周囲の物質に対してより馴染むことができる。

#### 【0087】

請求項6に係る発明によれば、暗号情報内有材料に内有された暗号情報を容易に特定することができ、暗号情報内有材料を簡単かつ確実に識別することが可能となる。

#### 【0088】

請求項7に係る発明によれば、暗号情報内有材料に内有された暗号情報を容易

に特定することができ、暗号情報内有材料を簡単かつ確実に識別することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

異なる焼成温度で作製したユーロピウムを含む酸化イットリウムからなる情報提示物質の蛍光のスペクトル分析図である。

##### 【図 2】

異なる作製方法で作成したユーロピウムを含む酸化イットリウムからなる情報提示物質の蛍光のスペクトル分析図である。

##### 【図 3】

ユーロピウムを含む酸化イットリウムからなる情報提示物質の蛍光のピーク強度比と焼成温度との関係を示す図である。

##### 【図 4】

ユーロピウムを含む酸化イットリウムからなる情報提示物質の蛍光の積分強度比と粒径との関係を示す図である。

##### 【図 5】

この実施形態に係る暗号情報内有材料を識別する識別システムの構成概略図である。

##### 【図 6】

図 5 の検出装置のハードウェア構成を示す図である。

##### 【図 7】

図 5 のコンピュータのハードウェア構成を示す図である。

##### 【図 8】

図 5 の識別システムの動作を示すフローチャートである。

##### 【図 9】

コロイド法で作製したユーロピウムを含む C d S 超微粒子の室温における蛍光のスペクトル分析図である。

##### 【図 1 0】

図 9 と同じものを強度変調された励起光に対して 9 0 度位相をずらして測定し

たスペクトル分析図である。

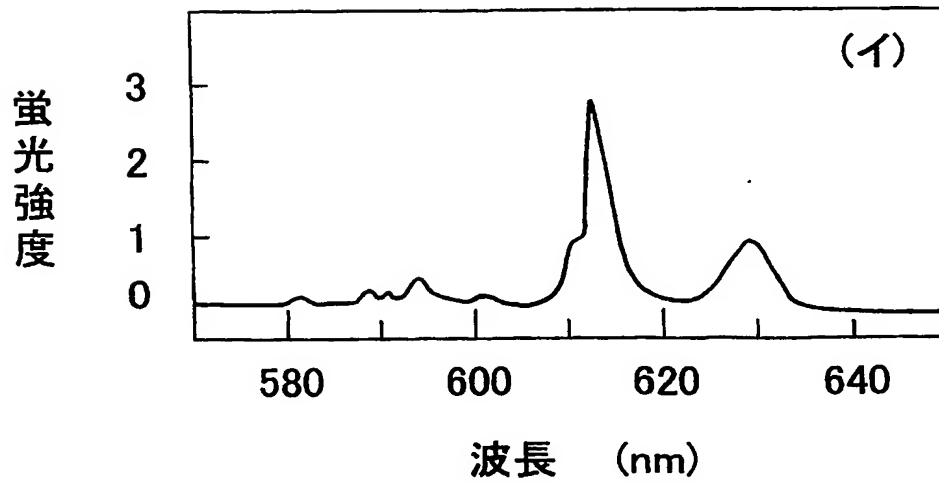
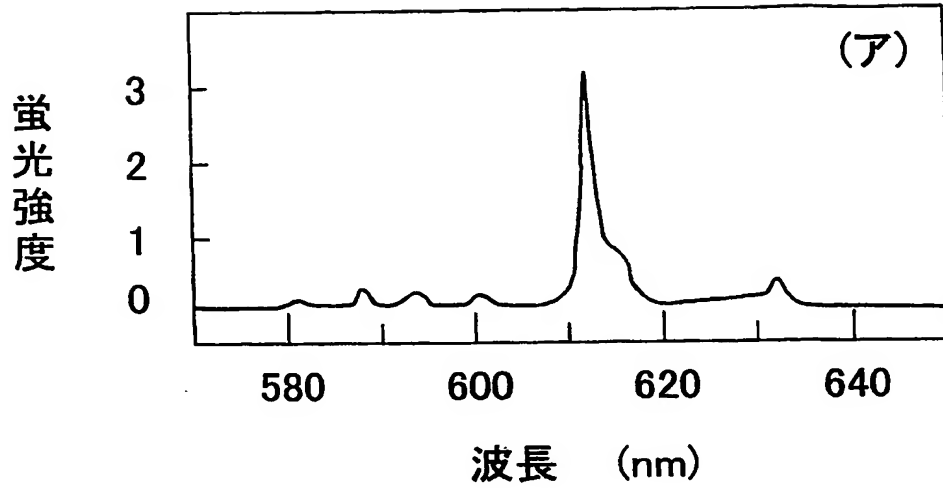
【符号の説明】

- 1 . . . 検出装置
- 2 . . . コンピュータ
- 3 . . . 応動装置
- 2 1 . . . 受信部
- 2 2 . . . 記憶部
- 2 3 . . . 送信部
- 2 4 . . . 制御部

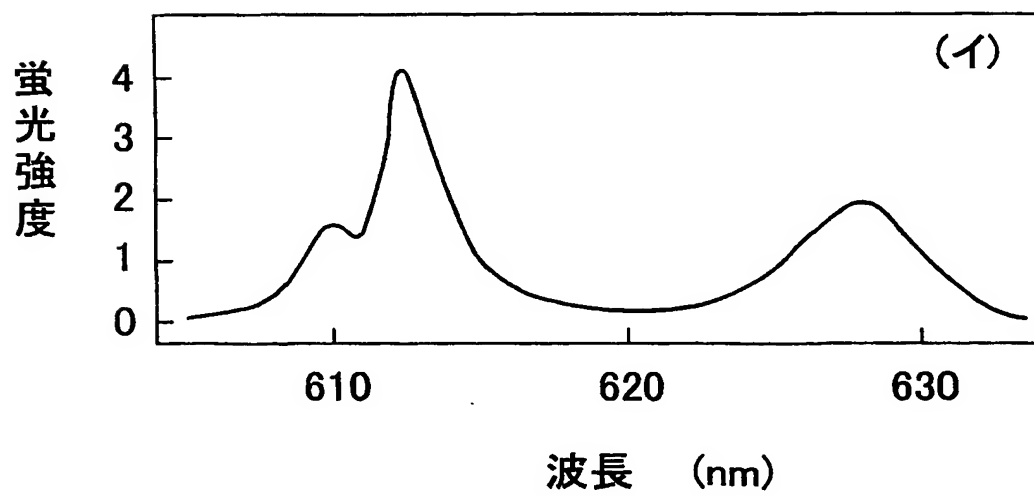
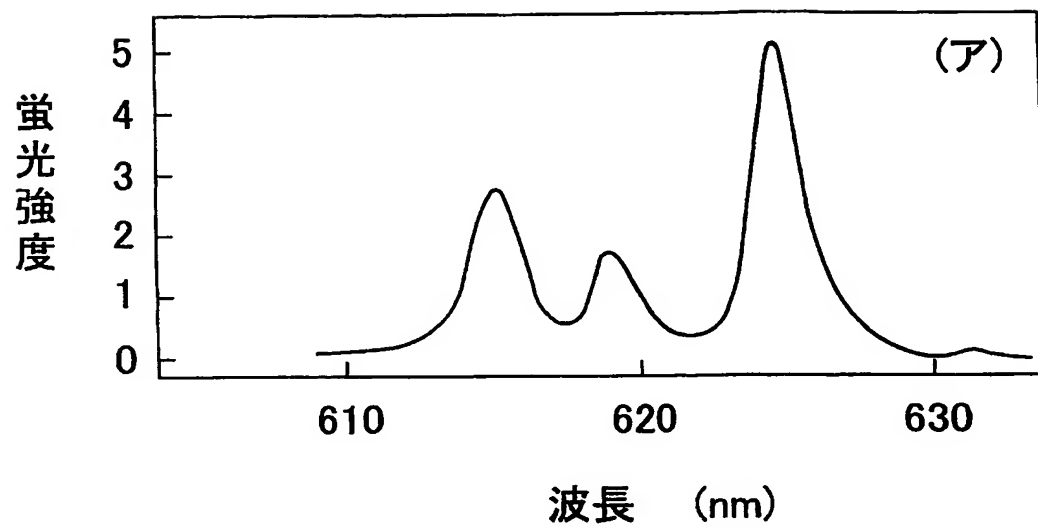
【書類名】

図面

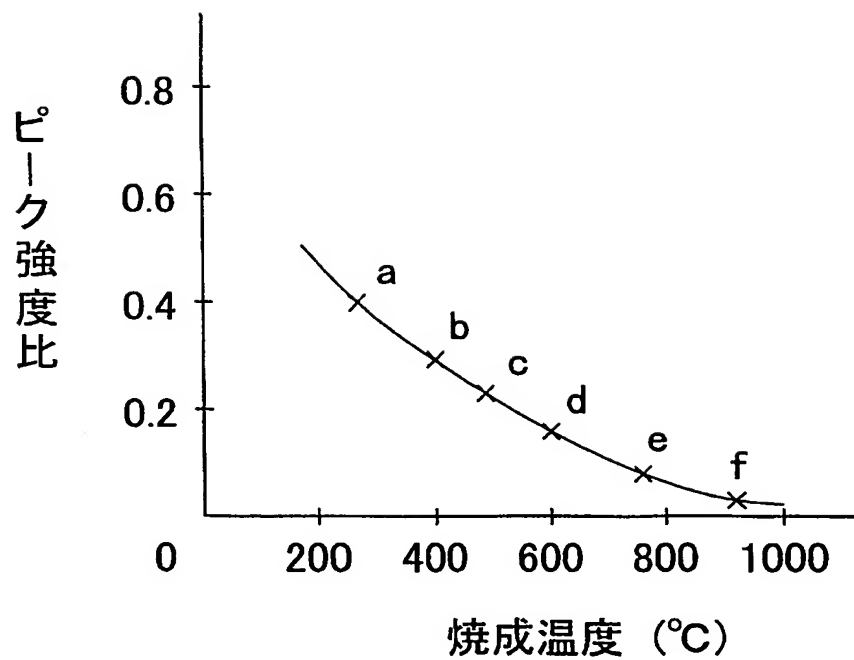
【図1】



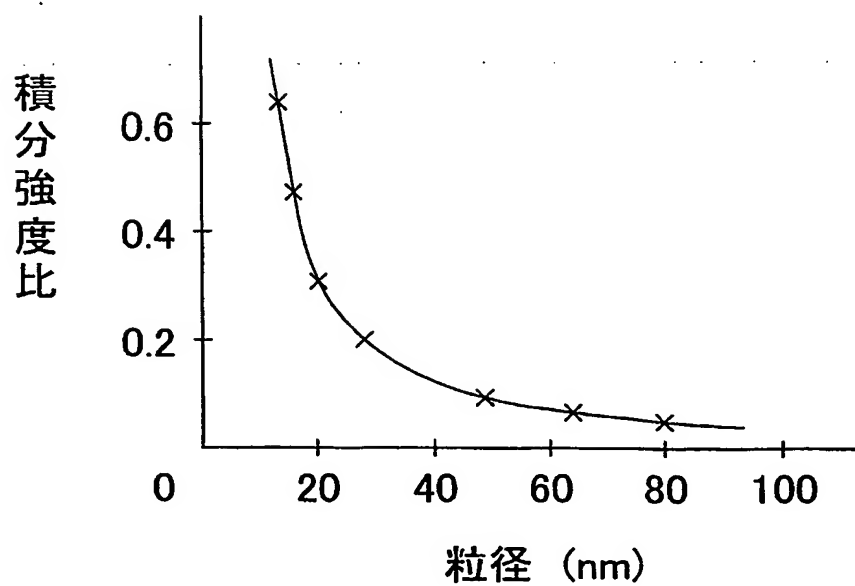
【図 2】



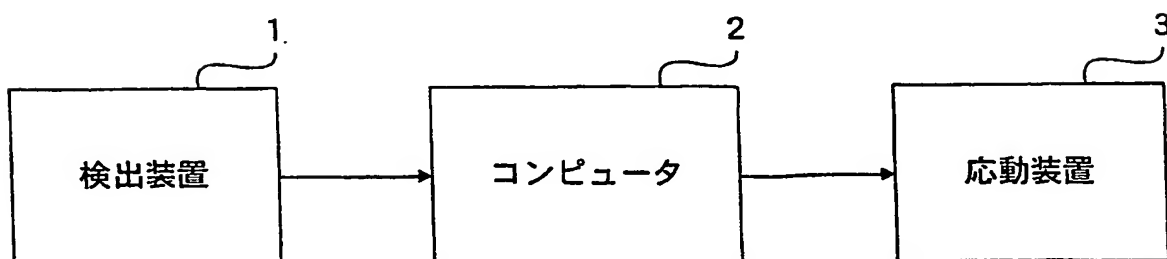
【図 3】



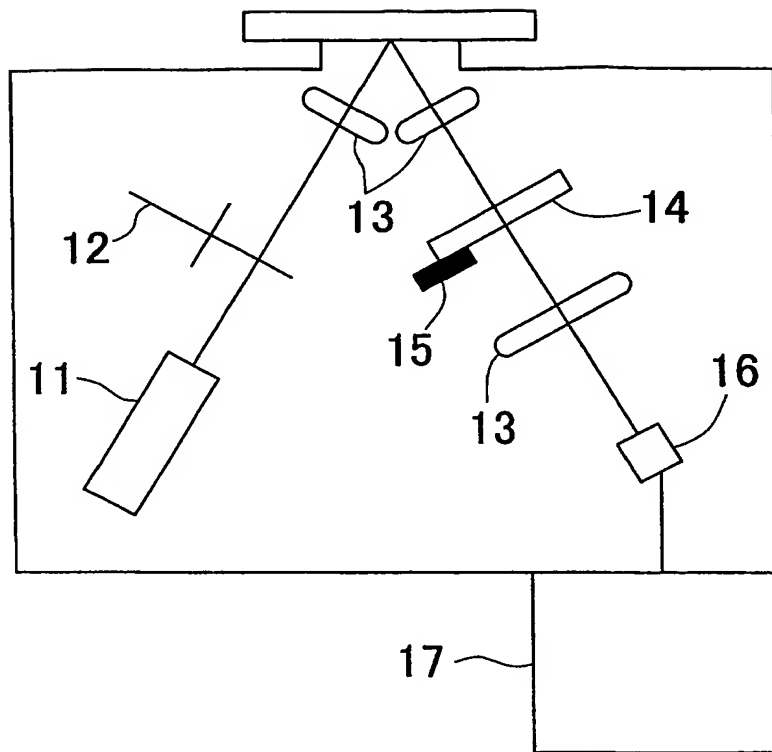
【図 4】



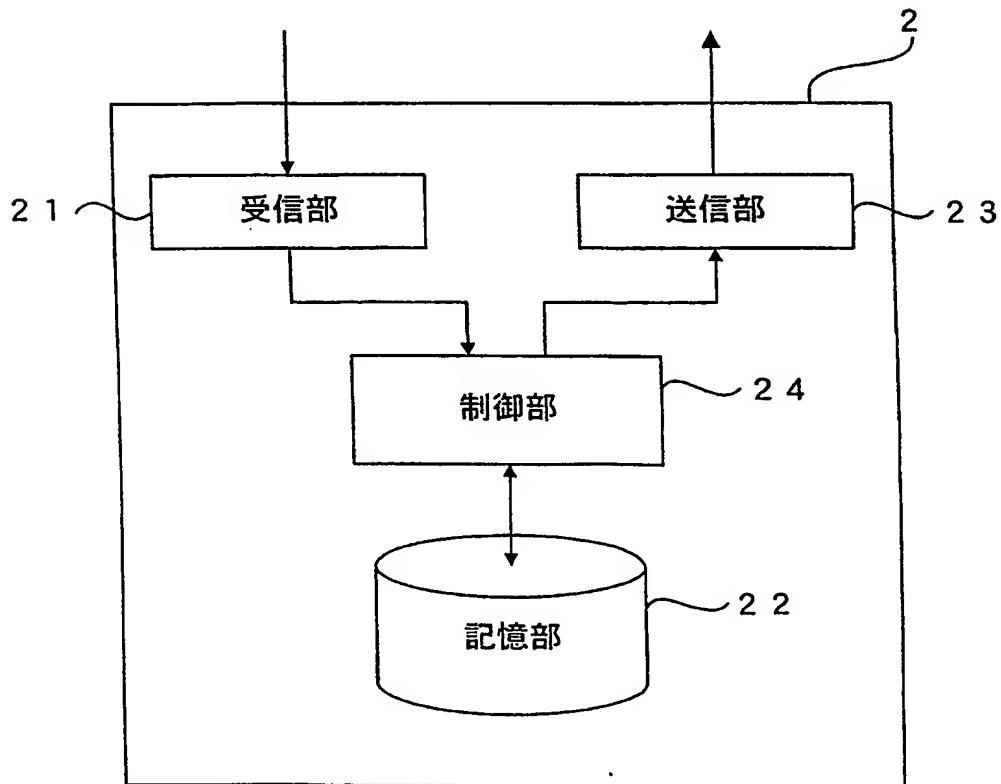
【図 5】



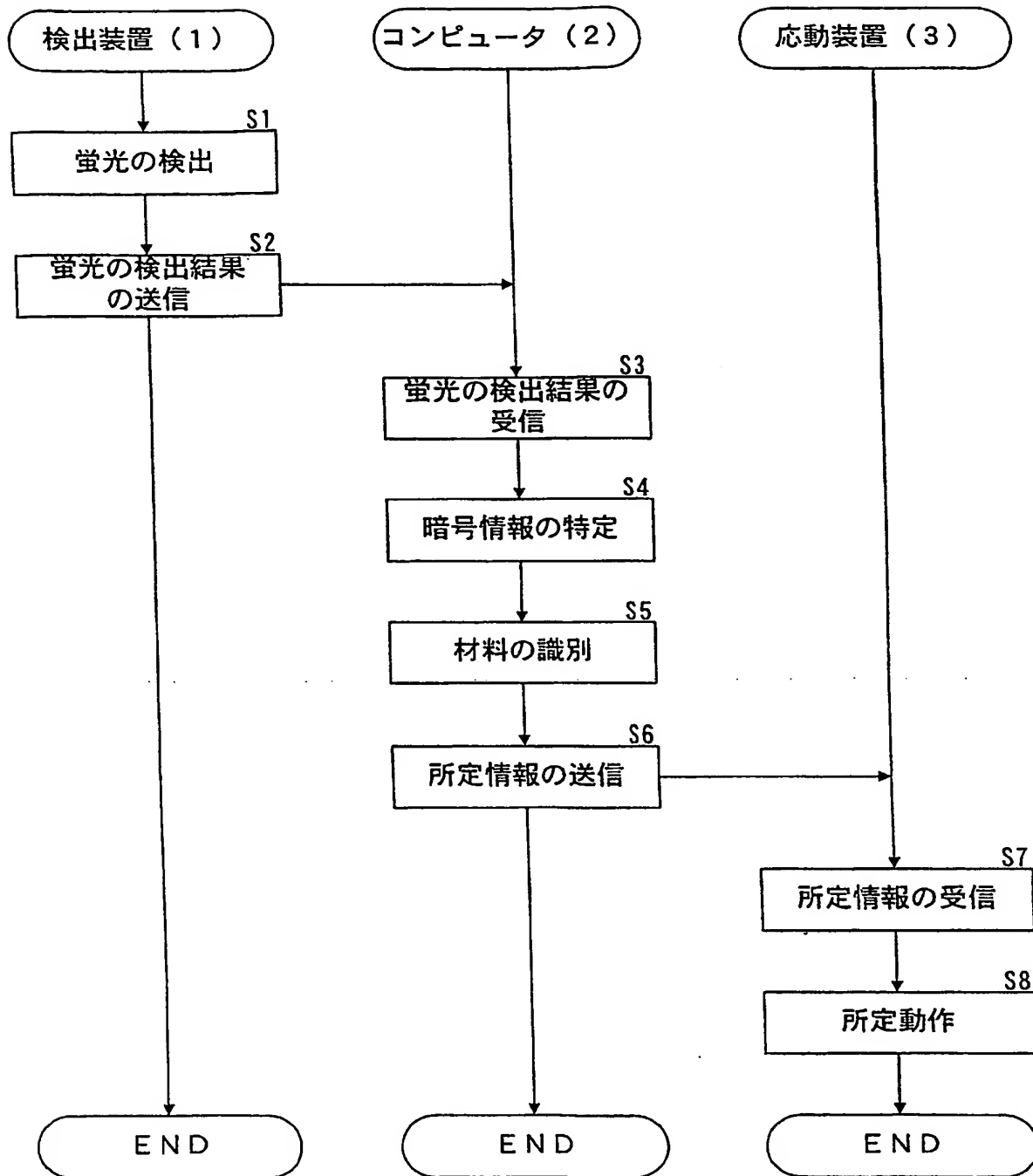
【図6】



【図7】

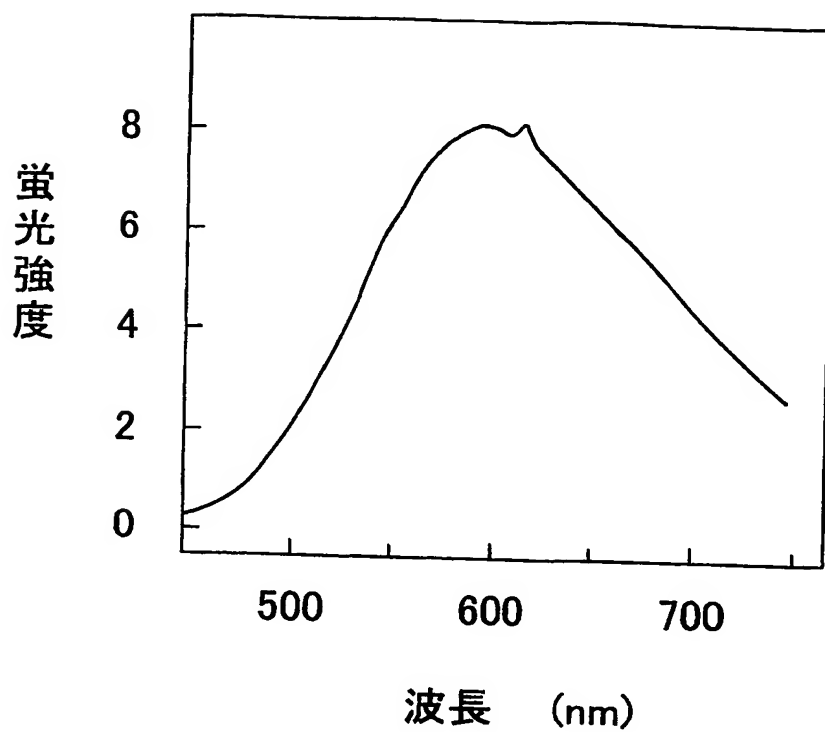


【図 8】

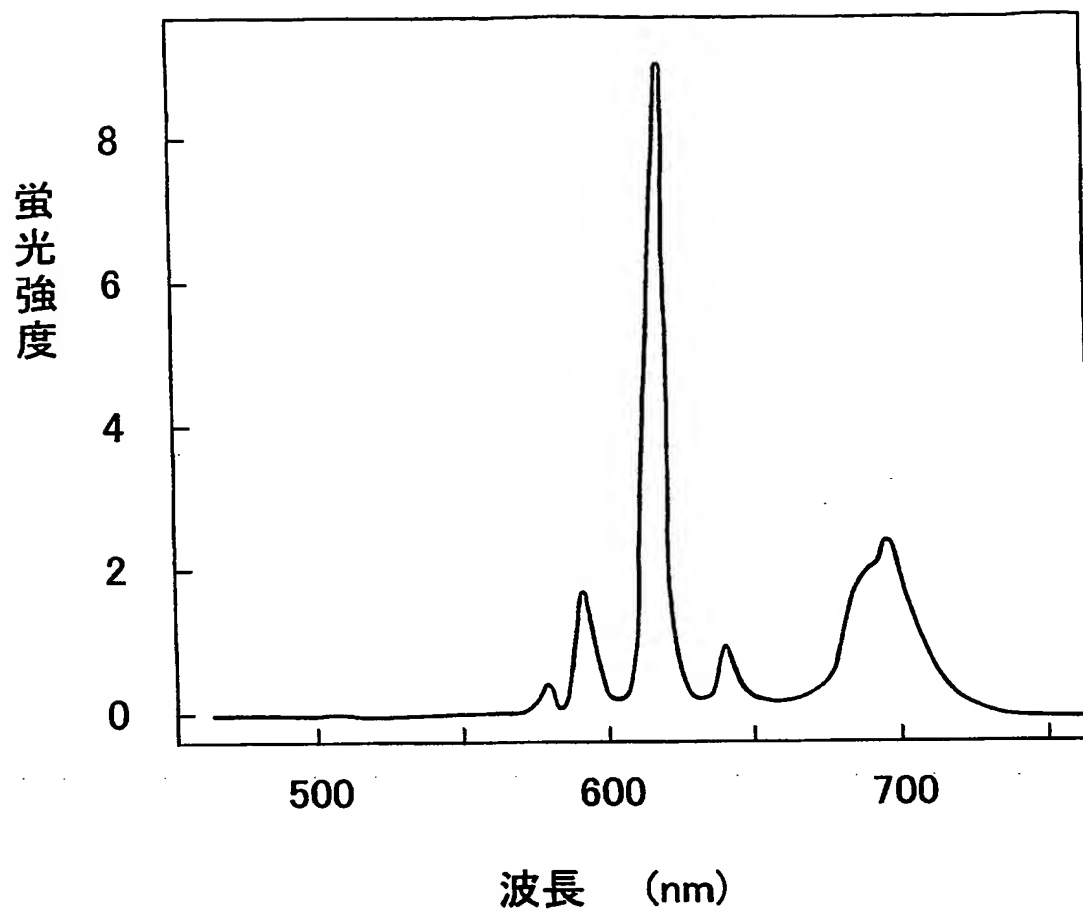




【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 第三者により情報提示物質の蛍光が再現されることがなく、材料の暗号情報について高い秘匿性を確保することができ、ひいては材料の偽造や改竄を防止することを課題とする。

【解決手段】 この材料Aは、一種若しくは二種以上の元素、あるいは二種以上の元素の化合物、またはそれらの元素もしくは化合物を含む物質からなり、かつ作製履歴の違いにより放射する蛍光が異なるとともに、その作製履歴に対応して異なる暗号情報が関連付けられた微粒子状の情報提示物質が設けられてなる。これによれば、不正な第三者により仮に情報提示物質の蛍光が検出されたとしても、その情報提示物質の蛍光から情報提示物質の作製履歴を把握するのは不可能であるので、情報提示物質が同一の作製履歴で作製されず、情報提示物質の蛍光を再現されることがなくなり、材料Aの暗号情報について高い秘匿性を確保することができる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 3 7 8 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 1 1 2 0 9 3 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府豊中市緑丘 3 - 2 0 - 1

氏 名

福井 眞彌